

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 5月 9日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-136287

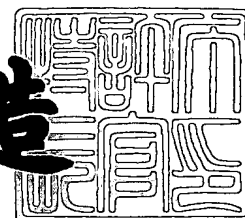
出 願 人  
Applicant(s):

日本碍子株式会社

2000年11月 6日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3091876

【書類名】 特許願

【整理番号】 WP03301

【提出日】 平成12年 5月 9日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 B01D 53/34  
B01D 53/36  
B01J 23/02

【発明の名称】 触媒体

【請求項の数】 8

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式  
会社内  
【氏名】 野田 直美

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式  
会社内  
【氏名】 鈴木 純一

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式  
会社内  
【氏名】 原田 節

【特許出願人】  
【識別番号】 000004064  
【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100088616  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 渡邊 一平

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第359576号

【出願日】 平成11年12月17日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009689

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9001231

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 触媒体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒層を担体に担持してなる触媒体において、前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と前記担体の主要構成材料よりも優先的に反応する物質を、前記触媒体内に存在させたことを特徴とする触媒体。

【請求項 2】 前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と前記担体の主要構成材料よりも優先的に反応する物質が、B、Al、Si、P、S、Cl、Ti、V、Cr、Mn、Ga、Ge、As、Se、Br、Zr、Mo、Sn、Sb、I 及び W よりなる群から選ばれた少なくとも一種の物質である請求項 1 記載の触媒体。

【請求項 3】 前記触媒層中に、Pt、Pd 及び Rh の内の少なくとも一種の貴金属が含有された請求項 1 記載の触媒体。

【請求項 4】 前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と前記担体の主要構成材料よりも優先的に反応する物質を、前記担体内に存在させた請求項 1 記載の触媒体。

【請求項 5】 前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と前記担体の主要構成材料よりも優先的に反応する物質を、前記触媒層中に存在させた請求項 1 記載の触媒体。

【請求項 6】 前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と前記担体の主要構成材料よりも優先的に反応する物質を含む層を、前記担体と前記触媒層との間に形成した請求項 1 記載の触媒体。

【請求項 7】 前記担体がハニカム担体である請求項 1 記載の触媒体。

【請求項 8】 前記担体の主要構成材料がコーゼライトである請求項 1 記載の触媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、自動車排ガス浄化用の  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒に

代表されるアルカリ金属やアルカリ土類金属、特にLi、Na、K、Caを含有する触媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、排ガス規制が強化される中、リーンバーンエンジンや直噴エンジンなどの普及に伴い、リーン雰囲気下で、排ガス中の $\text{NO}_x$ を効果的に浄化できる $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒が実用化された。 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒に用いられる $\text{NO}_x$ 吸蔵成分としては、K、Na、Li、Cs等のアルカリ金属、Ba、Ca等のアルカリ土類金属、La、Y等の希土類などが知られており、特にBaは $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒の実用化当初より広く使用されている。また、最近では、高温域での $\text{NO}_x$ 吸蔵能に優れるKの添加が試みられつつある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒は、通常、前記 $\text{NO}_x$ 吸蔵成分を含む触媒層を、コーゼライトのような酸化物系セラミックス材料やFe-Cr-Al合金のような金属材料からなる担体に担持して構成されるが、これらの担体は、排ガスの高温下で活性となったアルカリ金属や一部のアルカリ土類金属、とりわけLi、Na、K、Caに腐食され、劣化しやすいという問題がある。特に、酸化物系セラミックス材料で構成されているコーゼライト担体は、前記アルカリ金属等と反応してクラックが発生する等、問題が深刻である。

【0004】 本発明は、このような従来の事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒のようなアルカリ金属やアルカリ土類金属を含有する触媒層を担体に担持してなる触媒体であって、前記アルカリ金属やアルカリ土類金属による担体の劣化を防止し、長期使用を可能にしたものを提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒層を担体に担持してなる触媒体において、前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と前記担体の主要構成材料よりも優先的に反応する物質を、前記触媒体内に存在させたことを特徴とする触媒体、が提供さ

れる。

【0006】 なお、本発明で言う「反応」とは、純粹に「化学反応」の意味に限定されず、一方の作用により他方に何らかの影響を与える、或いは双方が相互作用し合う状態を含む。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明においては、触媒成分として用いるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と反応しやすく、担体の主要構成材料よりもこれらと優先的に反応する物質（以下、このような物質を「アンカー物質」と呼ぶ。）を、触媒体内に予め共存させておく。このようにしておくことにより、触媒体が使用中に高温に晒されても、触媒層中のアルカリ金属やアルカリ土類金属は優先的にアンカー物質と反応し、担体との反応が抑えられるため、結果的に担体の劣化が抑止される。

【0008】 触媒成分として用いるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の中でも、Li、Na、K、Caが特に担体を劣化させるので、これらが用いられる場合には、これらと優先的に反応する物質をアンカー物質として使用するのが好ましい。具体的には、担体の材質にもよるが、B、Al、Si、P、S、Cl、Ti、V、Cr、Mn、Ga、Ge、As、Se、Br、Zr、Mo、Sn、Sb、I、W等が挙げられる。

【0009】 これらの内、非毒性及び汎用性の観点からは、B、Al、Si、P、S、Ti、Cr、Mn、Br、Zr、Mo、Sn、I及びWが好ましく、更に、Kとの反応性の観点からは、Si、P、Ti、Cr、Mo及びWが好ましい。SiとPは担体強度維持の観点で最も好ましいが、Pは、Kと反応しやすい性質を持つ一方、貴金属成分にとっては被毒物質でもあるため、触媒層に貴金属成分が含まれる場合には、後に述べる配置方法などを適宜選択することにより、被毒が起こりにくい工夫をすることが好ましい。Ti、Cr、Mo及びWは、自動車排ガス浄化の用途では馴染みがないが、一般には触媒成分として用いられる物質であり、アルカリ金属やアルカリ土類金属の触媒作用に対する悪影響の懸念が少ないため、より好適なアンカー物質である。なお、これらのアンカー物質は、単独で添加してもよいし、複数種を組み合わせで添加してもよい。

【0010】 アンカー物質を添加する時の形態は特に限られず、単体で取り扱うことができる物もあるが、通常は、他元素との化合物を使用する。具体的には、添加手法との関係により、例えば、固体（粉末）として添加する場合には酸化物等、液体（溶液）として添加する場合には硝酸塩、硫酸塩、水酸化物、塩化物、アンモニウム塩、有機酸塩等の各種溶液が適宜用いられ、中でも、焼成等の処理により、目的とするアンカー物質と酸素以外は触媒体内に残留しないような形態の物が好適に用いられる。例えば、アンカー物質としてPを用いる場合には $H_3PO_4$ 、Siを用いる場合にはシリカゾル等が安価であり、工業的に好ましい。また、 $TiSi_2$ など2種類以上のアンカー物質の複合物も好適に用いられる。アンカー物質を触媒体に配置する方法としては以下のような方法が挙げられる。

#### 【0011】

〔アンカー物質を担体内に配置する方法〕：

この配置方法は、担体が多孔質である場合に、好適に用いることができる。具体的な手法としては、一種以上のアンカー物質を含む、比較的粘性の低い溶液に担体を浸漬することにより、同溶液を担体内部へ浸透させ、担体内にアンカー物質を配置する。また、担体を作製する段階で、予め担体内にアンカー物質を添加しておくという手法も好ましい。その場合、アンカー物質は、溶液の形で添加しても、酸化物をはじめとする固体（粉末）の形で添加してもよい。

#### 【0012】

〔アンカー物質を触媒層内に配置する方法〕：

この配置方法は、担体が多孔質であるか否かに関係なく実施可能である。様々な手法が可能であり、一部を以下に列挙するが、それらに限定されるものではない。

#### 【0013】

(1) 担体に触媒層を担持した後、得られた触媒付担体を、一種以上のアンカー物質を含む溶液に含浸する手法。

この手法では、アンカー物質が表面から触媒層内に拡散していくので、結果的にアンカー物質が表面近傍に偏在しやすいというデメリットがあるが、一方で、簡便なプロセスで済むというメリットもある。また、触媒層の厚さや緻密さによ

っては、アンカー物質が担体内部にまで到達する可能性もある。

【0014】

(2) 触媒層を構成する材料の一種あるいは複数種に、一種以上のアンカー物質をブレドープした後、担体に被覆担持する手法。

この手法においては、ブレドープを、アンカー物質単独で行っても、他の触媒層構成材料と一緒にしてもよく、それにより、更に次の(a)～(e)のような各種手法が可能である。

【0015】

(a)  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ に代表される耐熱性無機酸化物に、 $\text{NO}_x$ 吸蔵成分とアンカー物質と貴金属とを含む溶液を用いて、同時にブレドープする手法。

通常、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒においては、触媒成分を高分散に担持するため、 $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ のような比表面積の大きな耐熱性無機酸化物が触媒層の構成成分として用いられる。また、触媒層中に含有される触媒成分として、アルカリ金属やアルカリ土類金属といった $\text{NO}_x$ 吸蔵成分の他に、これらが $\text{NO}_x$ を吸蔵するに先立って排ガス中の $\text{NO}$ と $\text{O}_2$ とを反応させて $\text{NO}_2$ を発生させたり、一旦吸蔵された $\text{NO}_x$ が放出された際に、その $\text{NO}_x$ を排ガス中の可燃成分と反応させて無害化させたりするため、Pt、Pd、Rhといった貴金属が使用される。この手法では、 $\text{NO}_x$ 吸蔵成分であるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と、前記のような貴金属と、アンカー物質とを含む溶液中に、耐熱性無機酸化物を加えて混合し、その後焼成するなどして、耐熱性無機酸化物に $\text{NO}_x$ 吸蔵成分、アンカー物質及び貴金属を固定する。

【0016】

(b)  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ に代表される耐熱性無機酸化物に、 $\text{NO}_x$ 吸蔵成分を含む溶液、アンカー物質を含む溶液、貴金属を含む溶液を順にブレドープする手法。

順序は、特に制限されないが、例えば、貴金属については、最初にブレドープすれば、耐熱性無機酸化物の高比表面積を最も有効活用して貴金属を高分散させることができる一方で、最後にブレドープすれば、触媒体に流入してきた $\text{NO}_x$ が最初に吸着する貴金属サイトを、最も接触効率の良い最表面に設けることができるというメリットがある。何れの順序でブレドープする場合にも、ブレドープ



毎に焼成工程を実施するなどして、プレドープ物質を固定する方が、次工程での再溶出のリスクが少なくて良い。NO<sub>x</sub>吸蔵成分、アンカー物質、貴金属を複数種用いる場合には、同時にプレドープしてもよく、順次プレドープ工程を設けてもよい。

【0017】

(c) 前記(a)と(b)との中間的手法として、NO<sub>x</sub>吸蔵成分、アンカー物質、及び貴金属の内、何れかを組み合わせて一緒にプレドープしたり、プレドープ順序を設けたりする手法。

【0018】

(d) 耐熱性無機酸化物にNO<sub>x</sub>吸蔵成分をプレドープしたもの、アンカー物質をプレドープしたもの、貴金属をプレドープしたものを別個に用意し、それらを混合して、あるいは順次層状に、担体に担持する手法。

【0019】

(e) 前記(a)と(d)との中間的手法として、NO<sub>x</sub>吸蔵成分、アンカー物質及び貴金属の内、何れかを組み合わせて同一の耐熱性無機酸化物にプレドープしたり、別々の耐熱性無機酸化物にプレドープしたりする手法。

NO<sub>x</sub>吸蔵成分、アンカー物質、貴金属を複数種用いる場合には、複数種をまとめてプレドープしてもよく、更に、別々の耐熱性無機酸化物にプレドープしてもよい。また、この手法は、前記(c)の手法と適宜組み合わせて用いることもできる。

【0020】 なお、前記(a)～(c)何れの手法においても、プレドープされる対象となる耐熱性無機酸化物はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に限られず、例えば、自動車排ガス浄化用触媒によく用いられるCeO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やそれ等の複合酸化物でもよく、それらとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との複合酸化物でもよい。また、NO<sub>x</sub>吸蔵成分やアンカー物質を酸化物等の粉末の形でスラリーに添加する場合には、例えば、NO<sub>x</sub>吸蔵成分の酸化物にアンカー物質や貴金属を含む溶液を用いてプレドープするなど、前記のような耐熱性無機酸化物を介さず、相互にプレドープし合ってもよい。

【0021】

(3) 一種以上のアンカー物質を含む物質を、直接 $\text{NO}_x$ 吸蔵成分のスラリーに混ぜて、担体に被覆担持する手法。

アンカー物質を含む物質としては、アンカー物質の酸化物やその他化合物などの固体でもよいし、溶液などの液体でもよい。

【0022】

〔アンカー物質を含む層を、担体と触媒層との間に形成する方法〕：

触媒層内にアンカー物質を配置する場合同様、担体が多孔質であるか否かは特に制限されないが、極端に高気孔率な場合には、アンカー物質を含む中間層を担体と触媒層と間に薄く形成することが困難となる。具体的な手法としては、ソルなどを利用して、アンカー物質を含む比較的粘性の高い溶液を調製し、同溶液に担体を浸漬することによって中間層を設けてもよく、あるいは前記アンカー物質を触媒層内に配置する方法を応用して、耐熱性無機酸化物等とアンカー物質とを含む中間層を設けてもよい。他にも、アンカー物質の酸化物等を直接スラリー化して担持することにより中間層を形成することも好ましいし、更に、スラリー化の際、アンカー物質のソルを添加する手法も、均質な中間層を形成しやすく、非常に好ましい。手法はこれらに限られないが、何れの場合にも、中間層形成の段階で一度乾燥及び／又は焼成するなどして同中間層を固定し、その上にあらためて $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒層を設けることが好ましい。

【0023】 なお、前述の何れの配置手法の場合にも、含浸、プレドープ、被覆担持等は、その都度、固定化の目的で、乾燥及び／又は焼成することが好ましい。焼成によって固定化する場合には、その焼成温度を $500\sim 800^{\circ}\text{C}$ の範囲内とすることが好ましい。また、同種又は異種のアンカー物質を、複数の配置手法を組み合わせる複合的に触媒体内に存在させると、担体劣化抑止効果が一層高められ好ましい。例えば、Tiを触媒層内に配置及び／又はSiを含むゼオライトを中間層として配置し、かつ、担体内にはSi及び／又はPを配置しておくことも好適な複合例である。

【0024】 本発明の触媒体に用いられる担体の形状は、特に限定されず、モノリスハニカム、ペレット、ビーズ、リング等、何れの形状の担体を用いた場合にも前述のような劣化抑止効果が得られるが、中でも、薄い隔壁で仕切られた多

数の貫通孔（セル）で構成されるハニカム形状の担体（ハニカム担体）を用いた場合に、最も効果が大きい。

【0025】 ハニカム担体の材質としては、コーゼライト、ムライト、アルミナ等のセラミックス質のもの、Fe-Cr-Al合金等の耐熱性ステンレス鋼よりなるフォイル型の金属質のもの、粉末冶金を利用してハニカム構造に成形したもの等に、好適に適用できるが、中でもLi、Na、K、Caと反応しやすいコーゼライトからなる担体を用いた場合に、最も劣化抑止効果が大きい。

【0026】 ハニカム担体の貫通孔形状（セル形状）は、円形、多角形、コルゲート型等の任意の形状でよい。また、ハニカム担体の外形は設置する排気系の内形状に適した所定形状に形成されたものでよい。

【0027】 ハニカム担体のセル密度も特に限定されないが、6～1500セル／インチ<sup>2</sup>（0.9～233セル／cm<sup>2</sup>）の範囲のセル密度であることが、触媒担体としては好ましい。また、隔壁の厚さは、20～2000μmの範囲が好ましい。20～200μmの薄壁の場合、触媒層から担体壁厚の中心までアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の拡散が容易であるため、本発明の必要性が高く、劣化抑止効果も大きい。

【0028】 触媒体内に存在させるアンカー物質の量は、共存するLi、K、Na、Ca等のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と反応して化合物を生成する当量を基準として、その0.05～10倍の範囲とすることが好ましく、更に0.1～5倍の範囲とすると一層好ましい。この場合、共存するアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の量は、触媒体単位体積当たりで判断するのが妥当である。0.05倍未満では担体劣化抑止効果が無く、10倍を超えると効果が頭打ちとなる。また、0.1倍未満では担体劣化抑止効果が小さく、5倍を超えると効果の割に高コストとなる。また、アンカー物質の絶対量としては、アンカー物質元素基準で、触媒体単位体積当たり0.5～100g/Lが好ましい。0.5g/L未満では担体劣化抑止効果が小さく、100g/Lを超えてNO<sub>x</sub>吸蔵触媒と同一担体に担持すると、ハニカム担体を用いた場合にはセルの目詰まりが懸念される。なお、担体劣化抑止効果、コスト、担持性等の総合的な観点からは、触媒体単位体積当たり2～60g/Lとすることがより好ましく、10～

50 g/Lとすることが更に好ましい。

【0029】 本発明の触媒体は、別の構成成分からなる $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒材、三元触媒に代表される別種の触媒材、助触媒材、HC吸着材等、排ガス系に適用される他の浄化材と同時に適用することもできる。その場合、本発明の触媒体の触媒層にそれ等を混在させてもよく、また、層状に重ねて担持してもよい。更に、別個体として用意されたそれらと、排気系内で適宜組み合わせて用いてもよい。

【0030】

【実施例】 以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0031】

【 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒ウォッシュコート用スラリーの調製】

(K触媒スラリー)

市販の $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末(比表面積:  $200\text{ m}^2/\text{g}$ )を、 $(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$ 水溶液と $\text{KNO}_3$ 水溶液とを混合した溶液に浸漬し、ポットミルにて2時間攪拌した後、水分を蒸発乾固させ、乾式解砕して $600^\circ\text{C}$ で3時間電気炉焼成した。こうして得られた(Pt+K)-predoped  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ゾルと水分を添加し、再びポットミルにて湿式粉砕することにより、ウォッシュコート用スラリーを調製した。 $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ とPt及びKとの量関係は、ハニカム担体にスラリーをウォッシュコートし最終的に焼成を経た段階で、K触媒担持量が $100\text{ g/L}$ (ハニカム体積あたり)である場合に、Ptが $30\text{ g/cft}$ ( $1.06\text{ g/L}$ )(ハニカム体積あたり、Pt元素ベースの重量)、Kが $20\text{ g/L}$ (ハニカム体積あたり、K元素ベースの重量)となるよう、混合浸漬の段階で調整した。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ゾルの添加量は、その固形分が、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 換算で、全 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の5重量%となる量とし、水分についてはスラリーがウォッシュコートしやすい粘性となるよう、適宜添加した。

【0032】

(Na触媒スラリー)

$\text{KNO}_3$ 水溶液に代えて $\text{NaNO}_3$ 水溶液を用い、Na量を $11.8\text{ g/L}$ に設定した以外は、前記K触媒スラリーと同様にして、Na触媒スラリーを調製した

## 【0033】

## (Li触媒スラリー)

KNO<sub>3</sub>水溶液に代えてLiNO<sub>3</sub>水溶液を用い、Li量を3.6g/Lに設定した以外は、K触媒スラリーと同様にして、Li触媒スラリーを調製した。

## 【0034】

## [サンプル調製]

## (実施例1)

先ず、コージェライトハニカム担体（隔壁厚：6mil(0.15mm)、セル密度：400 cpsi(62セル/cm<sup>2</sup>)、気孔率30%)を、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液に浸漬した。担体が多孔質であるため、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液はセル壁内部へ浸透した。セル内の余分な液を吹き払った後、担体を乾燥した。H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の担持量は、ハニカム担体単位体積あたりのP元素のモル数が、後にウォッシュコート担持するK触媒に含まれるK元素のモル数の0.67倍となるよう調整した。一度の浸漬及び乾燥で所望の担持量に不足である場合には、到達するまで浸漬及び乾燥の工程を繰り返した。得られたハニカム体を電気炉にて700℃で1時間焼成した。焼成後、このハニカム体に、前記K触媒スラリー（以降、「前記K触媒スラリー」とは、前述の[NO<sub>x</sub>吸蔵触媒ウォッシュコート用スラリーの調製]にて説明した、当初のスラリー（調製に変更を加えていないスラリー）を指すものとする。）をウォッシュコートして乾燥する工程を、K触媒担持量が100g/Lとなるまで、必要に応じて繰り返した。その後、再び電気炉にて600℃で1時間焼成し、NO<sub>x</sub>吸蔵触媒体1を得た。

## 【0035】

## (実施例2)

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液の代わりに(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[TiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]水溶液を用いたこと、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[TiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]の担持量を、ハニカム担体単位体積あたりのTi元素のモル数が、後にウォッシュコート担持するK触媒に含まれるK元素のモル数の0.1倍になるよう調整したこと、及び(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[TiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]水溶液を浸漬して乾燥した後、700℃で1時間焼成したこと以外は、前記実施例1と同様

にして、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒体 2 を得た。

【0036】

(実施例 3)

前記実施例 1 で用いたのと同じコーゼライトハニカム担体に、 $\text{TiO}_2$ ゾルと $\text{TiO}_2$ 粉末とを混合して得たスラリーを、ウォッシュコートして乾燥した。 $\text{TiO}_2$ の担持量は、ハニカム担体単位体積あたりの Ti 元素のモル数が ( $\text{TiO}_2$ ゾルに由来するものと $\text{TiO}_2$ 粉末に由来するものと両方合わせて)、後にウォッシュコート担持する K 触媒に含まれる K 元素のモル数と等量になるよう調整した。一度の浸漬及び乾燥で所望の担持量に不足である場合には、到達するまで浸漬及び乾燥の工程を繰り返した。得られたハニカム体を電気炉にて  $700^\circ\text{C}$  で 1 時間焼成して  $\text{TiO}_2$  中間層を形成した。焼成後、このハニカム体に、前記 K 触媒スラリーをウォッシュコートして乾燥する工程を、K 触媒担持量が  $100\text{ g/L}$  となるまで、必要に応じて繰り返した。その後、再び電気炉にて  $600^\circ\text{C}$  で 1 時間焼成し、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒体 3 を得た。

【0037】

(実施例 4)

前記 K 触媒スラリーに代えて、前記 Na 触媒スラリーを用いる以外は、実施例 3 と同様にして、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒体 4 を得た。

【0038】

(実施例 5)

前記 K 触媒スラリーに代えて、前記 Li 触媒スラリーを用いる以外は、実施例 3 と同様にして、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒体 5 を得た。

【0039】

(実施例 6)

前記 K 触媒スラリーの調製法で、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ゾルに代えて $\text{TiO}_2$ ゾルを用い、後は同様に K 触媒スラリーを調製した。 $\text{TiO}_2$ ゾルの添加量は、後にウォッシュコート担持する際、ハニカム担体単位体積あたりの Ti 元素のモル数が、K 元素のモル数と等量になるよう調整した。前記実施例 1 で用いたのと同じコーゼライトハニカム担体に、得られたスラリーをウォッシュコートして乾燥する工程

を、K触媒担持量が100 g/Lとなるまで、必要に応じて繰り返し、その後、電気炉にて600℃で1時間焼成して、NO<sub>x</sub>吸蔵触媒体6を得た。

【0040】

(実施例7)

前記K触媒スラリー調製法で、(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>水溶液とKNO<sub>3</sub>水溶液を混合する際、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[TiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]水溶液も同時に混合することにより、(Pt+K+Ti)-predoped  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末からなるK触媒スラリーを得た。この際、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とPt、K及びTiとの量関係は、ハニカム担体にスラリーをウォッシュコートし最終的に焼成を経た段階で、K触媒担持量が100 g/L (ハニカム体積あたり)である場合に、Ptが30 g/cft(1.06 g/L) (ハニカム体積あたり、Pt元素ベースの重量)、Kが20 g/L (ハニカム体積あたり、K元素ベースの重量)、Tiについては、Ti元素のモル数がK元素のモル数と等量になるよう、混合浸漬の段階で調整した。前記実施例1で用いたのと同じコージェライトハニカム担体に、得られたスラリーをウォッシュコートして乾燥する工程を、K触媒担持量が100 g/Lとなるまで、必要に応じて繰り返し、その後、電気炉にて600℃で1時間焼成して、NO<sub>x</sub>吸蔵触媒体7を得た。

【0041】

(実施例8)

前記K触媒スラリー調製法で得られたK触媒スラリーに、TiO<sub>2</sub>粉末を添加した。添加量は、ハニカム担体単位体積あたりのTi元素のモル数が、K元素のモル数と等量になるよう調整した。前記実施例1で用いたのと同じコージェライトハニカム担体に、得られたスラリーをウォッシュコートして乾燥する工程を、K触媒担持量が、元々の成分で100 g/L (+添加TiO<sub>2</sub>粉分)となるまで、必要に応じて繰り返し、その後、電気炉にて600℃で1時間焼成して、NO<sub>x</sub>吸蔵触媒体8を得た。

【0042】

(実施例9)

TiO<sub>2</sub>粉末の添加量を、ハニカム担体単位体積あたりのTi元素のモル数が

、K元素のモル数の0.1倍になるよう調整した以外は、前記実施例8と同様にして、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒体9を得た。

【0043】

(実施例10)

$(\text{NH}_4)_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ 水溶液の代わりに $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液を用いたこと、及び $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ の担持量を、ハニカム担体単位体積あたりのCr元素のモル数が、後にウォッシュコート担持するK触媒に含まれるK元素のモル数の0.1倍になるよう調整したこと以外は、前記実施例2と同様にして、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒体10を得た。

【0044】

(実施例11)

担体として、コーゼライトハニカム担体に代えて、メタルハニカム担体(Fe-Cr-Al系メタルフォイル製、隔壁厚:2mil(0.05mm)、セル密度:370cps(57.5セル/cm<sup>2</sup>))を用いた以外は、前記実施例3と同様にして、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒体11を得た。

【0045】

(実施例12)

$\text{H}_3\text{PO}_4$ の担持量を、ハニカム担体単位体積あたりのP元素のモル数が、後にウォッシュコート担持するK触媒に含まれるK元素のモル数の2.21倍となるよう調整した以外は、前記実施例1と同様にして、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒体12を得た。

【0046】

(実施例13)

$\text{H}_3\text{PO}_4$ の担持量を、ハニカム担体単位体積あたりのP元素のモル数が、後にウォッシュコート担持するK触媒に含まれるK元素のモル数の1.52倍となるよう調整した以外は、前記実施例1と同様にして、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒体13を得た。

【0047】

(実施例14)



$\text{H}_3\text{PO}_4$ の担持量を、ハニカム担体単位体積あたりのP元素のモル数が、後にウォッシュコート担持するK触媒に含まれるK元素のモル数の1.24倍となるよう調整した以外は、前記実施例1と同様にして、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒体14を得た。

【0048】

(実施例15)

$\text{H}_3\text{PO}_4$ の担持量を、ハニカム担体単位体積あたりのP元素のモル数が、後にウォッシュコート担持するK触媒に含まれるK元素のモル数の0.14倍となるよう調整した以外は、前記実施例1と同様にして、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒体15を得た。

【0049】

(実施例16)

$\text{H}_3\text{PO}_4$ の担持量を、ハニカム担体単位体積あたりのP元素のモル数が、後にウォッシュコート担持するK触媒に含まれるK元素のモル数の0.028倍となるよう調整した以外は、前記実施例1と同様にして、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒体16を得た。

【0050】

(実施例17)

$\text{H}_3\text{PO}_4$ 水溶液の代わりにシリカゾルを用いたこと、及びシリカゾルの担持量を、ハニカム担体単位体積あたりのSi元素のモル数が、後にウォッシュコート担持するK触媒に含まれるK元素のモル数の2.61倍になるよう調整したこと以外は、前記実施例1と同様にして、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒体17を得た。

【0051】

(実施例18)

シリカゾルの担持量を、ハニカム担体単位体積あたりのSi元素のモル数が、後にウォッシュコート担持するK触媒に含まれるK元素のモル数の1.79倍となるよう調整した以外は、前記実施例17と同様にして、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒体18を得た。

【0052】

## (実施例 1 9)

シリカゾルの担持量を、ハニカム担体単位体積あたりの S i 元素のモル数が、後にウォッシュコート担持する K 触媒に含まれる K 元素のモル数の 1. 4 6 倍となるよう調整した以外は、前記実施例 1 7 と同様にして、N O<sub>x</sub> 吸蔵触媒体 1 9 を得た。

## 【 0 0 5 3 】

## (実施例 2 0)

シリカゾルの担持量を、ハニカム担体単位体積あたりの S i 元素のモル数が、後にウォッシュコート担持する K 触媒に含まれる K 元素のモル数の 0. 7 9 倍となるよう調整した以外は、前記実施例 1 7 と同様にして、N O<sub>x</sub> 吸蔵触媒体 2 0 を得た。

## 【 0 0 5 4 】

## (実施例 2 1)

シリカゾルの担持量を、ハニカム担体単位体積あたりの S i 元素のモル数が、後にウォッシュコート担持する K 触媒に含まれる K 元素のモル数の 0. 1 6 倍となるよう調整した以外は、前記実施例 1 7 と同様にして、N O<sub>x</sub> 吸蔵触媒体 2 1 を得た。

## 【 0 0 5 5 】

## (実施例 2 2)

シリカゾルの担持量を、ハニカム担体単位体積あたりの S i 元素のモル数が、後にウォッシュコート担持する K 触媒に含まれる K 元素のモル数の 0. 0 3 3 倍となるよう調整した以外は、前記実施例 1 7 と同様にして、N O<sub>x</sub> 吸蔵触媒体 2 2 を得た。

## 【 0 0 5 6 】

## (実施例 2 3)

(N H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[T i O (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] の担持量を、ハニカム担体単位体積あたりの T i 元素のモル数が、後にウォッシュコート担持する K 触媒に含まれる K 元素のモル数と等量になるよう調整したこと以外は、前記実施例 2 と同様にして、N O<sub>x</sub> 吸蔵触媒体 2 3 を得た。

【 0 0 5 7 】

(実施例 2 4)

$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ の担持量を、ハニカム担体単位体積あたりのCr元素のモル数が、後にウォッシュコート担持するK触媒に含まれるK元素のモル数と等量になるよう調整したこと以外は、前記実施例 1 0 と同様にして、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒体 2 4 を得た。

【 0 0 5 8 】

(実施例 2 5)

前記K触媒スラリー調製法で、 $(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$ 水溶液と $\text{KNO}_3$ 水溶液を混合する際、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 水溶液も同時に混合することにより、 $(\text{Pt} + \text{K} + \text{P})\text{-p redoped } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末からなるK触媒スラリーを得た。この際、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ とPt、K及びPとの量関係は、ハニカム担体にスラリーをウォッシュコートし最終的に焼成を経た段階で、K触媒担持量が $100\text{ g/L}$ （ハニカム体積あたり）である場合に、Ptが $30\text{ g/cft}$ （ $1.06\text{ g/L}$ ）（ハニカム体積あたり、Pt元素ベースの重量）、Kが $20\text{ g/L}$ （ハニカム体積あたり、K元素ベースの重量）、Pについては、P元素のモル数がK元素のモル数の1.24倍になるよう、混合浸漬の段階で調整した。前記実施例 1 で用いたのと同じコージェライトハニカム担体に、得られたスラリーをウォッシュコートして乾燥する工程を、K触媒担持量が $100\text{ g/L}$ となるまで、必要に応じて繰り返し、その後、電気炉にて $600^\circ\text{C}$ で1時間焼成して、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒体 2 5 を得た。

【 0 0 5 9 】

(実施例 2 6)

前記K触媒スラリーの調製法で、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ゾルに代えて $\text{SiO}_2$ ゾルを用い、後は同様にK触媒スラリーを調製した。 $\text{SiO}_2$ ゾルの添加量は、後にウォッシュコート担持する際、ハニカム担体単位体積あたりのSi元素のモル数が、K元素のモル数の1.46倍になるよう調整した。前記実施例 1 で用いたのと同じコージェライトハニカム担体に、得られたスラリーをウォッシュコートして乾燥する工程を、K触媒担持量が $100\text{ g/L}$ となるまで、必要に応じて繰り返し、その後、電気炉にて $600^\circ\text{C}$ で1時間焼成して、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒体 2 6 を得た。

## 【 0 0 6 0 】

## (実施例 2 7)

先ず、前記実施例 1 で用いたのと同じコージェライトハニカム担体を、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  水溶液に浸漬した。担体が多孔質であるため、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  水溶液はセル壁内部へ浸透した。セル内の余分な液を吹き払った後、担体を乾燥した。 $\text{H}_3\text{PO}_4$  の担持量は、ハニカム担体単位体積あたりの P 元素のモル数が、後にウォッシュコート担持する K 触媒に含まれる K 元素のモル数の 1. 2 4 倍となるよう調整した。一度の浸漬及び乾燥で所望の担持量に不足である場合には、到達するまで浸漬及び乾燥の工程を繰り返した。得られたハニカム体を電気炉にて  $700^\circ\text{C}$  で 1 時間焼成した。焼成後、このハニカム体に、前記実施例 6 で得られたスラリーと同じスラリーをウォッシュコートして乾燥する工程を、K 触媒担持量が  $100\text{ g/L}$  となるまで、必要に応じて繰り返した。その後、再び電気炉にて  $600^\circ\text{C}$  で 1 時間焼成し、 $\text{NO}_x$  吸蔵触媒体 2 7 を得た。

## 【 0 0 6 1 】

## (実施例 2 8)

先ず、前記実施例 1 で用いたのと同じコージェライトハニカム担体を、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  水溶液に浸漬した。担体が多孔質であるため、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  水溶液はセル壁内部へ浸透した。セル内の余分な液を吹き払った後、担体を乾燥した。 $\text{H}_3\text{PO}_4$  の担持量は、ハニカム担体単位体積あたりの P 元素のモル数が、後にウォッシュコート担持する K 触媒に含まれる K 元素のモル数の 1. 2 4 倍となるよう調整した。一度の浸漬及び乾燥で所望の担持量に不足である場合には、到達するまで浸漬及び乾燥の工程を繰り返した。得られたハニカム体を電気炉にて  $700^\circ\text{C}$  で 1 時間焼成した。焼成後、このハニカム体に、ゼオライトとシリカゾルとを混合して得たスラリーをウォッシュコートして乾燥した。 $\text{SiO}_2$  の担持量は、ハニカム担体単位体積あたりの Si 元素のモル数が、後にウォッシュコート担持する K 触媒に含まれる K 元素のモル数の 1. 4 6 倍となるよう調整した。一度の浸漬及び乾燥で所望の担持量に不足である場合には、到達するまで浸漬及び乾燥の工程を繰り返した。得られたハニカム体を電気炉にて  $700^\circ\text{C}$  で 1 時間焼成した。焼成後、このハニカム体に、前記 K 触媒スラリーをウォッシュコートして乾燥する工程

を、K触媒担持量が100 g/Lとなるまで、必要に応じて繰り返した。その後、再び電気炉にて600℃で1時間焼成し、NO<sub>x</sub>吸蔵触媒体28を得た。

【0062】

(実施例29)

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の担持量を、ハニカム担体単位体積あたりのP元素のモル数が、後にウォッシュコート担持するK触媒に含まれるK元素のモル数の0.14倍となるよう調整した以外は、前記実施例27と同様にして、NO<sub>x</sub>吸蔵触媒体29を得た。

【0063】

(実施例30)

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の担持量を、ハニカム担体単位体積あたりのP元素のモル数が、後にウォッシュコート担持するK触媒に含まれるK元素のモル数の0.14倍となるよう調整した以外は、前記実施例28と同様にして、NO<sub>x</sub>吸蔵触媒体30を得た。

【0064】

(実施例31)

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>の担持量を、ハニカム担体単位体積あたりのP元素のモル数が、後にウォッシュコート担持するK触媒に含まれるK元素のモル数の0.0028倍となるよう調整した以外は、前記実施例1と同様にして、NO<sub>x</sub>吸蔵触媒体31を得た。

【0065】

(実施例32)

シリカゾルの担持量を、ハニカム担体単位体積あたりのSi元素のモル数が、後にウォッシュコート担持するK触媒に含まれるK元素のモル数の0.0033倍となるよう調整した以外は、前記実施例17と同様にして、NO<sub>x</sub>吸蔵触媒体32を得た。

【0066】

(比較例1)

前記実施例1で用いたのと同じコーゼライトハニカム担体に、前記K触媒ス

ラリーをウォッシュコートして乾燥する工程を、K触媒担持量が100 g/Lとなるまで、必要に応じて繰り返した。その後、電気炉にて600℃で1時間焼成して、NO<sub>x</sub>吸蔵触媒体33を得た。

【0067】

(比較例2)

前記実施例1で用いたのと同じコージェライトハニカム担体に、前記Na触媒スラリーをウォッシュコートして乾燥する工程を、Na触媒担持量が100 g/Lとなるまで、必要に応じて繰り返した。その後、電気炉にて600℃で1時間焼成して、NO<sub>x</sub>吸蔵触媒体34を得た。

【0068】

(比較例3)

前記実施例1で用いたのと同じコージェライトハニカム担体に、前記Li触媒スラリーをウォッシュコートして乾燥する工程を、Li触媒担持量が100 g/Lとなるまで、必要に応じて繰り返した。その後、電気炉にて600℃で1時間焼成して、NO<sub>x</sub>吸蔵触媒体35を得た。

【0069】

(比較例4)

前記実施例11で用いたのと同じメタルハニカム担体に、前記K触媒スラリーをウォッシュコートして乾燥する工程を、K触媒担持量が100 g/Lとなるまで、必要に応じて繰り返した。その後、電気炉にて600℃で1時間焼成して、NO<sub>x</sub>吸蔵触媒体36を得た。

【0070】

[耐久試験]

前述のようにして得られたNO<sub>x</sub>吸蔵触媒体1～36を、電気炉にて、水分を10%共存させながら、850℃で30時間加速耐久した。また、参考として、何も担持しないコージェライトハニカム担体を、同様に加速耐久した。

【0071】

[担体劣化抑止効果評価]

NO<sub>x</sub>吸蔵触媒体1～36について、電子顕微鏡による微構造観察にて、耐久

試験後の担体のクラック発生の有無、多少を調査した。更に、コーゼライトハニカム担体を使用したものについては初期及び耐久試験後の抗折強度、メタルハニカム担体を使用したものについては同じく初期及び耐久試験後のフォイル平板の引張強度を比較検討した。それらの結果を下表にまとめた。

【 0 0 7 2 】

【表 1】

	ハニカム担体の種類	NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒成分の種類	アンカー物質の種類	アンカー物質の存在位置	アンカー物質の添加量		クラックの発生	強度の低下 <sup>3)</sup>
					ハニカム単位体積当たりの重量(酸化物ベース) <sup>1)</sup>	アンカー物質のKに対するモル比(元素ベース) <sup>2)</sup>		
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試本1	コーゼライト	K	P	主セル壁内	24.1g/L	0.07 倍	無	16%
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試本2	コーゼライト	K	Ti	主セル壁内	4.07g/L	0.1 倍	少	37%
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試本3	コーゼライト	K	Ti	主セル壁と触媒層の間	4.07g/L	1 倍	僅	24%
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試本4	コーゼライト	Na	Ti	主セル壁と触媒層の間	4.07g/L	1 倍	僅	30%
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試本5	コーゼライト	Li	Ti	主セル壁と触媒層の間	4.07g/L	1 倍	僅	31%
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試本6	コーゼライト	K	Ti	主セル壁と触媒層の間	4.07g/L	1 倍	僅	32%
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試本7	コーゼライト	K	Ti	主セル壁と触媒層の間	4.07g/L	1 倍	僅	28%
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試本8	コーゼライト	K	Ti	主セル壁と触媒層の間	4.07g/L	1 倍	僅	30%
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試本9	コーゼライト	K	Ti	主セル壁と触媒層の間	4.07g/L	0.1 倍	少	35%
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試本10	コーゼライト	K	Cr	主セル壁内	3.88g/L	0.1 倍	少	38%
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試本11	メタル	K	Ti	主セル壁と触媒層の間	4.07g/L	1 倍	僅	10%
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試本12	コーゼライト	K	P	主セル壁内	8.00g/L	2.21 倍	無	11%
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試本13	コーゼライト	K	P	主セル壁内	55.0g/L	1.52 倍	無	9%
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試本14	コーゼライト	K	P	主セル壁内	45.0g/L	1.24 倍	無	8%
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試本15	コーゼライト	K	P	主セル壁内	5.00g/L	0.14 倍	無	23%
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試本16	コーゼライト	K	P	主セル壁内	1.00g/L	0.028 倍	無	40%
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試本17	コーゼライト	K	Si	主セル壁内	8.00g/L	2.61 倍	無	9%
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試本18	コーゼライト	K	Si	主セル壁内	55.0g/L	1.79 倍	無	10%
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試本19	コーゼライト	K	Si	主セル壁内	45.0g/L	1.46 倍	無	11%
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試本20	コーゼライト	K	Si	主セル壁内	24.1g/L	0.79 倍	無	20%

\*1: 触媒前後の重量差より算出した。従って、基本的に各アンカー物質の酸化物重量と推察される。

\*2: NO<sub>x</sub>吸蔵触媒成分の置換するアンカー物質もあるが、代表的にはP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と考えられる。

\*3: 触媒担体に対する耐久試験後強度の低下率。



【表 2】

	ハニカム担体の種類	NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒成分の種類	アンカー物質の種類	アンカー物質の存在位置	アンカー物質の添加量		クラックの発生	強度の低下 <sup>※</sup>
					ハニカム単位体積当たりの重量(酸化物ベース) <sup>※1</sup>	アンカー物質のKに対するモル比(元素ベース) <sup>※2</sup>		
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試料 21	コーゼライト	K	Si	主にセル壁内	500g/L	0.16 倍	値	29%
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試料 22	コーゼライト	K	Si	主にセル壁内	100g/L	0.033 倍	少	40%
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試料 23	コーゼライト	K	Ti	主にセル壁内	407g/L	1 倍	値	20%
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試料 24	コーゼライト	K	Cr	主にセル壁内	388g/L	1 倍	値	18%
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試料 25	コーゼライト	K	P	主に触媒層中	450g/L	1.24 倍	値	15%
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試料 26	コーゼライト	K	Si	主に触媒層中	450g/L	1.46 倍	値	19%
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試料 27	コーゼライト	K	P	主にセル壁内	450g/L	1.24 倍	無	4%
			Ti	主に触媒層中	407g/L	1 倍		
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試料 28	コーゼライト	K	P	主にセル壁内	450g/L	1.24 倍	無	6%
			Si	主にセル壁と触媒層の間	450g/L	1.46 倍		
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試料 29	コーゼライト	K	P	主にセル壁内	500g/L	0.14 倍	無	14%
			Ti	主に触媒層中	407g/L	1 倍		
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試料 30	コーゼライト	K	P	主にセル壁内	500g/L	0.14 倍	無	8%
			Si	主にセル壁と触媒層の間	450g/L	1.46 倍		
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試料 31	コーゼライト	K	P	主にセル壁内	0.100g/L	0.0028 倍	多	53%
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試料 32	コーゼライト	K	Si	主にセル壁内	0.100g/L	0.0033 倍	多	59%
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試料 33 (比較例)	コーゼライト	K	—	—	0g/L	—	非常に多	75%
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試料 34 (比較例)	コーゼライト	Na	—	—	0g/L	—	非常に多	79%
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試料 35 (比較例)	コーゼライト	Li	—	—	0g/L	—	非常に多	80%
NO <sub>x</sub> 吸蔵触媒試料 36 (比較例)	メタル	K	—	—	0g/L	—	多	58%
担体のみ (参考)	コーゼライト	—	—	—	0g/L	—	無	2%

\*1: 焼成前後の重量差より算出した。従って、基本的に各アンカー物質の酸化物重量と推察される。

\*2: NO<sub>x</sub>吸蔵触媒成分の量に対するアンカー物質の添加量を元素のモル数で算出した数値。

\*3: 初期脱起に対する耐久試験後強度の強度低下率。

【0074】 表1及び表2に示すとおり、本発明に基づくNO<sub>x</sub>吸蔵触媒体1

～32は、何れも、アンカー物質を含まない比較例の $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒体33～36より、担体のクラック発生が少なく抑えられ、かつ強度低下も小さく抑えられた。

【0075】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明の触媒体は、触媒成分として用いるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と、担体の主要構成材料よりも優先的に反応する物質を、予め触媒体内に存在させたことにより、高温に晒されても、触媒層中のアルカリ金属やアルカリ土類金属は前記物質と優先的に反応し、担体との反応は抑えられる。そして、その結果、アルカリ金属やアルカリ土類金属による担体の劣化が抑止され、触媒体の長期使用が可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アルカリ金属やアルカリ土類金属を含有する触媒層を担体に担持してなる触媒体であって、前記アルカリ金属やアルカリ土類金属による担体の劣化を防止し、長期使用を可能にしたものを提供する。

【解決手段】 アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒層を担体に担持してなる触媒体において、前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と前記担体の主要構成材料よりも優先的に反応する物質を、前記触媒体内に存在させる。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2000-136287
受付番号	50000572556
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成12年 5月12日

### <認定情報・付加情報>

#### 【特許出願人】

【識別番号】	000004064
【住所又は居所】	愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
【氏名又は名称】	日本碍子株式会社

#### 【代理人】

申請人	
【識別番号】	100088616
【住所又は居所】	東京都台東区浅草橋3丁目20番18号 第8菊 星タワービル3階 渡邊一平国際特許事務所
【氏名又は名称】	渡邊 一平

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004064]

1. 変更年月日	1990年 8月24日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
氏 名	日本碍子株式会社